

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-284237

(43)Date of publication of application : 15.10.1999

(51)Int.Cl.

H01L 35/34

C22C 1/04

H01L 35/16

(21)Application number : 10-087650

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC WORKS  
LTD  
MITSUI MINING & SMELTING CO  
LTD

(22)Date of filing : 31.03.1998

(72)Inventor : YAMAZAKI KEIICHI  
YODA HIROYOSHI  
HASHIMOTO NOBORU  
YASHIMA ISAMU

## (54) MANUFACTURE OF P-TYPE THERMOELECTRIC CONVERSION MATERIAL

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method by which a high-performance P-type thermoelectric conversion material can be manufactured at a low cost by using the atmospheric sintering method.

SOLUTION: An alloy mass having a P-type semiconductor composition selected from among Bi, Te, Sb, and Se elements and containing no Te as a dopant is prepared. Then alloy powder is obtained by pulverizing the alloy mass in an non-oxidative atmosphere containing oxygen at a concentration of  $\leq 30$  ppm. After obtaining the alloy powder, the powder is molded to a molded body having a desired shape in a non-oxidative atmosphere containing oxygen at a concentration of  $\leq 30$  ppm. Then the molded body is put in a sealed container and baked in such a state that the ratio of the volume of the molded body to the internal volume of the container is  $\geq 1\%$ . The sintered body thus obtained is used as a P-type thermoelectric conversion material.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-284237

(43) 公開日 平成11年(1999)10月15日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

H 0 1 L 35/34

H 0 1 L 35/34

C 2 2 C 1/04

C 2 2 C 1/04

E

H 0 1 L 35/16

H 0 1 L 35/16

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平10-87650

(22) 出願日

平成10年(1998)3月31日

(71) 出願人 000005832

松下電工株式会社

大阪府門真市大字門真1048番地

(71) 出願人 000006183

三井金属鉱業株式会社

東京都品川区大崎1丁目11番1号

(72) 発明者 山崎 圭一

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

(72) 発明者 余田 浩好

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

(74) 代理人 弁理士 西川 恵清 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 P型熱電変換材料の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 常圧焼結法により、高性能なP型熱電変換材料を安価に製造することができる方法を提供する。

【解決手段】 Bi、Te、Sb、及びSe元素からなる群より選択され、ドーパントとしてのTeを含まないP型半導体組成を有する合金塊を調製する。前記組成の合金塊を、酸素濃度が30ppm以下の非酸化性ガス雰囲気下で粉砕して合金粉末を形成する。前記合金粉末を、酸素濃度が30ppm以下の非酸化性ガス雰囲気下で所望の形状の成形体に成形する。前記成形体を密閉容器中に配置し、かつ前記成形体の体積の、密閉容器の内容積に対する体積比率が1%以上となる状態で焼成する。このようにして得られる焼結体をP型熱電変換材料とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Bi、Te、Sb、及びSe元素からなる群より選択され、ドーパントとしてのTeを含まないP型半導体組成を有する合金塊を調製する工程、前記組成の合金塊を、酸素濃度が30ppm以下の非酸化性ガス雰囲気下で粉砕して合金粉末を形成する工程、前記合金粉末を、酸素濃度が30ppm以下の非酸化性ガス雰囲気下で所望の形状の成形体に成形する工程、及び前記成形体を密閉容器中に配置し、かつ前記成形体の体積の、密閉容器の内容積に対する体積比率が1%以上となる状態で焼成することによって常圧焼結する工程から成ることを特徴とするP型熱電変換材料の製造方法。

【請求項2】 前記組成の合金塊を、酸素濃度が30ppm以下の非酸化性ガス雰囲気下で粉砕して合金粉末を形成する工程において、平均粒径が0.5μm～50μmの合金粉末を形成して成ることを特徴とする請求項1に記載のP型熱電変換材料の製造方法。

【請求項3】 前記合金粉末を、酸素濃度が30ppm以下の非酸化性ガス雰囲気下で所望の形状の成形体に成形する工程において、成形体を196～980MPaの成形圧にて成形して成ることを特徴とする請求項1又は2に記載のP型熱電変換材料の製造方法。

【請求項4】 前記成形体を密閉容器中に配置し、かつ前記成形体の体積の、密閉容器の内容積に対する体積比率が1%以上となる状態で焼成することによって常圧焼結する工程において、焼成温度を400～540℃として成ることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のP型熱電変換材料の製造方法。

【請求項5】 前記成形体を密閉容器中に配置し、かつ前記成形体の体積の、密閉容器の内容積に対する体積比率が1%以上となる状態で焼成することによって常圧焼結する工程において、焼成温度を510～540℃とし、この工程にて生成した焼結体を冷却後、加圧した後、酸素濃度が30ppm以下の非酸化性ガス雰囲気下、350～510℃の温度で再加熱処理して成ることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載のP型熱電変換材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ペルチェ効果あるいはゼーベック効果を利用した熱電変換素子の原料となるP型熱電変換材料の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 ペルチェモジュールに組み込まれる熱電変換素子の原材料となるP型あるいはN型の熱電変換材料は、従来、原料を熔融させた後、ゾーンメルト法等により一方向性凝固させることにより製造されていた。これらの熔融材料は、結晶粒子がc軸方向に垂直な方向に配向するため、熱電変換性能指数Zは、c軸に平行な方向よりも、c軸に垂直な方向の方が一般的に高いという

異方性を示す。

【0003】 ここで、熱電変換性能指数Zは、 $Z = \alpha^2 / (\rho \cdot \kappa)$

(Z：熱電変換性能指数(1/K)、α：ゼーベック係数(μV/K)、ρ：比抵抗(mΩ・cm)、κ：熱伝導率(W/m・K))として決定されるものである。従ってこのような熔融材料を熱電変換材料として用いたベルチェモジュールは、c軸に垂直な方向に通電するように設計されることが一般的である。ここでこの熔融材料は結晶粒子が高配向であるために、c軸に垂直な方向の熱電変換性能指数Zは、非常に高い反面、熔融材料はc面に沿ってへき開が生じやすいため機械的強度が低いという問題がある。このように強度が低い場合、この熔融材料に切断等の加工を施して熱電変換素子を得ようとする際、割れやチッピング等が発生し、材料ロスが多くなり、コスト増の原因となっていた。また、この熔融材料を熱電変換材料として用いたベルチェモジュールは、その使用時に発生する熱応力により素子が破壊され、長期使用における信頼性に乏しいという欠点があった。

【0004】 そこで近年では、主に強度の改善を目的として、Bi、Te、Sb、あるいはSe粉末を所定量秤量した混合粉末を熔融、凝固させることによって得られた合金塊を粉砕し、得られた合金粉末を焼結させて得られる焼結体が、熱電変換材料として用いられるようになりつつある。ここで、この焼結体の製造方法の一つに常圧焼結法が挙げられるが、この常圧焼結法は、得られる焼結体の形状の自由度が大きい場合、例えばベルチェモジュールに供する熱電変換素子と同じサイズの焼結体の製造が可能である。従って、ベルチェモジュール製造時にはこの焼結体を切断する必要がなくなり、材料ロスを抑えることができるため、コストパフォーマンスに優れるという特長がある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、このように常圧焼結法によりP型熱電変換材料を製造した場合、P型熱電変換材料の比抵抗ρが大きくなるため、熱電変換性能指数Zが低くなるという問題点があった。これは、一般的にP型の熱電変換材料は、例えばBi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub>+TeのようにBi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub>のようなP型半導体組成にキャリア濃度の制御・安定化のために、数%のTeを添加した組成を有するものであり、ここでTeの融点は449.5℃であって、この過剰のTeが焼成時に熔融し、冷却時にTeが微粒子として粒界に偏析するために、正孔移動度が低下し、比抵抗ρが上昇するためであると考えられる。更に、焼成時にTe液相が生成し、あるいはTeの蒸気圧が高いためにTe蒸気が生成し、焼結体が膨張するため密度が低下することによって熱電変換性能指数Zが低下し、また焼結体の強度も大きく低下する。

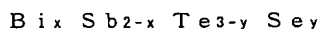
【0006】 従って、過剰のTeを含有しない組成を有

するP型の熱電変換材料をキャリア濃度の変動を伴わず常圧焼結法により製造することができれば、安価で高性能なP型熱電変換材料を製造することができると期待される。本発明は上記の点に鑑みてなされたものであり、常圧焼結法により、高性能なP型熱電変換材料を安価に製造することができる方法を提供することを目的とするものである。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の請求項1に記載のP型熱電変換材料の製造方法は、Bi、Te、Sb、及びSe元素からなる群より選択され、ドーパントとしてのTeを含まないP型半導体組成を有する合金塊を調製する工程、前記組成の合金塊を、酸素濃度が30ppm以下の非酸化性ガス雰囲気下で粉碎して合金粉末を形成する工程、前記合金粉末を、酸素濃度が30ppm以下の非酸化性ガス雰囲気下で所望の形状の成形体に成形する工程、及び前記成形体を密閉容器中に配置し、かつ前記成形体の体積の、密閉容器の内容積に対する体積比率が1%以上となる状態で焼成することによって常圧焼結する工程から成ることを特徴とするものである。

【0008】また本発明の請求項2に記載のP型熱電変換材料の製造方法は、請求項1の構成に加えて、前記組成の合金塊を、酸素濃度が30ppm以下の非酸化性ガス雰囲気下で粉碎して合金粉末を形成する工程において、平均粒径が0.5μm～50μmの合金粉末を形成して成ることを特徴とするものである。また本発明の請求項3に記載のP型熱電変換材料の製造方法は、請求項1又は2の構成に加えて、前記合金粉末を、酸素濃度が30ppm以下の非酸化性ガス雰囲気下で所望の形状の\*



(0.2 ≤ x ≤ 0.8, 0 ≤ y ≤ 0.1)

そしてこのような組成を有する原料を焼成することにより、P型熱電変換材料を得るものである原料組成中にドーパントとしての過剰のTeを含有している場合、融点が449.5℃である過剰のTeが焼成時に熔融し、冷却時にTeが微粒子として粒界に偏析するために正孔移動度が低下し、生成されるP型熱電変換材料の比抵抗ρの増大、及びゼーベック係数αの増大を招く。ここで、 $Z = \alpha^2 / (\rho \cdot \kappa)$

[Z:熱電変換性能指数(1/K)、α:ゼーベック係数(μV/K)、ρ:比抵抗(mΩ・cm)、κ:熱伝導率(W/m・K)]で示される熱電変換性能指数Zは、比抵抗ρが増大すると低下し、ゼーベック係数αが増大すると増大するものであるが、通常、P型熱電変換材料として適正な正孔移動度を有する組成を仕込んだ後に焼成の工程において正孔移動度が低下した場合は、比抵抗ρが増大することによる熱電変換性能指数Zの低下の効果が支配的となり、P型熱電変換材料にて製造されるP型熱電変換素子の性能が低下するものである。しかし本発明においては、上記のようにドーパントとしての

\*成形体に成形する工程において、成形体を196～980MPaの成形圧にて成形して成ることを特徴とするものである。

【0009】また本発明の請求項4に記載のP型熱電変換材料の製造方法は、請求項1乃至3のいずれかの構成に加えて、前記成形体を密閉容器中に配置し、かつ前記成形体の体積の、密閉容器の内容積に対する体積比率が1%以上となる状態で焼成することによって常圧焼結する工程において、焼成温度を400～540℃として成ることを特徴とするものである。

【0010】また本発明の請求項5に記載のP型熱電変換材料の製造方法は、請求項1乃至4のいずれかの構成に加えて、前記成形体を密閉容器中に配置し、かつ前記成形体の体積の、密閉容器の内容積に対する体積比率が1%以上となる状態で焼成することによって常圧焼結する工程において、焼成温度を510～540℃とし、この工程にて生成した焼結体を冷却後、加圧した後、酸素濃度が30ppm以下の非酸化性ガス雰囲気下、350～510℃の温度で再加熱処理して成ることを特徴とするものである。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を説明する。本発明のP型熱電変換材料の製造方法においては、P型熱電変換材料の原料組成は、既に公知であるP型半導体組成を適用するものであるが、特にドーパントとしての過剰のTeを含まない組成のものを適用するものである。このような組成としては、例えば下記の一般式(a)で示すものが挙げられる。

#### 【0012】

(a)

過剰のTeを含まない組成の原料を焼成するために、生成されるP型熱電変換材料の比抵抗ρの増大を防ぎ、熱電変換性能指数Zが低下するのを防止することができるものである。

【0013】ここで過剰のTeが存在しないと、焼成時に酸素などの不純物が固溶しやすくなり、あるいは金属間化合物を形成しているTeの蒸発によりBi原子やSb原子が結晶格子中のTeサイトに固溶しやすくなって、生成されるP型熱電変換材料中のキャリア濃度が変動しやすくなるものであって、その結果、比抵抗が増大してP型熱電変換材料の熱電変換性能指数Zが低下しやすくなるものであるが、本発明においては、P型熱電変換材料を製造する際に、原料の粉碎、成形、焼成の一連の工程を酸素濃度30ppm以下の非酸化性雰囲気下で行うことにより、P型熱電変換材料中における酸素の固溶を抑制することができ、焼成時に酸素などの不純物が固溶することを防ぐことができ、生成されるP型熱電変換材料中のキャリア濃度が変動することを抑制することができるものであり、また焼成の工程において成形体を密閉容器中に配置し、かつ成形体の体積Vgと密閉容器

の内容積 $V_c$ との、 $\beta = (V_g/V_c) \times 100$ で示される体積比率 $\beta$ が1%以上となる状態で焼成することにより、蒸気圧の高いTeの蒸発を抑制し、Bi原子やSb原子が結晶格子中のTeサイトに固溶することを防止して、生成されるP型熱電変換材料中のキャリア濃度が変動することを抑制することができるものである。従って本発明では、P型熱電変換材料中のキャリア濃度の変動による比抵抗 $\rho$ の増大を抑制することができ、P型熱電変換材料の熱電変換性能指数 $Z$ を向上することができるものである。ここで上記の粉碎、成形、焼成の一連の工程の雰囲気は、非酸化性であればよく、例えばアルゴンや窒素等のガス雰囲気が挙げられる。また焼成における雰囲気は、アルゴン-水素雰囲気等の、還元ガス雰囲気を適用してもよい。

【0014】以下にP型熱電変換材料の製造方法を具体的に説明する。まず所定の配合となるように、Bi、Sb、Te、Seの群から選択された各元素を秤量したものを配合した混合物を調製する。この混合物を溶融させて、溶融状態で混合した後冷却して、合金塊を得る。ここでこの合金塊は、完全に合金化していなくても良く、また均一な組成・組織になっていなくても良い。

【0015】次に、上記のようにして得た合金塊を、酸素濃度が30ppm以下の非酸化性ガス雰囲気下で、遊星ボールミルや回転ボールミル等を用いる一般的な粉碎方法によって粉碎して合金粉末を得る。ここで非酸化性雰囲気としては、上記のように、例えばアルゴンや窒素等のガス雰囲気が挙げられる。このように酸素濃度が30ppm以下の非酸化性ガス雰囲気下で粉碎を行うことにより、合金粉末に酸素が吸着することを抑制し、焼成により得られるP型熱電変換材料中に酸素が固溶することを防止することができるものである。ここで酸素濃度の下限は0ppmであり、酸素濃度が低いほど合金粉末への酸素の吸着が抑制されて、好ましいものである。またこの合金粉末は、平均粒径が0.5 $\mu$ m~50 $\mu$ mになるように粉碎することが好ましく、平均粒径が0.5 $\mu$ mに満たないと、合金粉末の比表面積が大きくなって表面酸素吸着量が大きくなり、焼成時にP型熱電変換材料中に酸素が固溶しやすくなるおそれがある。また50 $\mu$ mを超えると、常圧焼結法においては、焼結性が低下し、焼結時に成形体の隣接粒子間での原子の拡散が起こりにくくなって、生成するP型熱電変換材料の比抵抗 $\rho$ が増大して、P型熱電変換材料の熱電変換性能指数 $Z$ が低下するおそれがある。

【0016】次に、このようにして得られた合金粉末を、酸素濃度が30ppm以下の非酸化性ガス雰囲気下で加圧成形して、所望の形状の成形体を成形するものである。ここで非酸化性雰囲気としては、上記のように、例えばアルゴンや窒素等のガス雰囲気が挙げられる。このように酸素濃度が30ppm以下の非酸化性ガス雰囲気下で成形を行うことにより、成形体に酸素が吸着する

ことを抑制し、焼成により得られるP型熱電変換材料中に酸素が固溶することを防止することができるものである。ここで酸素濃度の下限は0ppmであり、酸素濃度が低いほど成形体への酸素の吸着が抑制されて、好ましいものである。また成形時の成形圧は、196~980MPaの範囲とすることが好ましく、196MPaに満たないと、成形体の密度が低くなり、成形体を焼成して得られる焼結体のP型熱電変換材料の密度が不足して熱電変換性能指数 $Z$ が低下し、あるいは強度が低下するおそれがあり、また980MPa以上の圧力を加えてもそれ以上成形体の密度を高くすることは困難なものである。またこのとき成形体を、ペルチェモジュール等を用いるP型熱電変換素子に所望される形状に成形すると、成形体を焼結することによって得られるP型熱電変換材料を、切削等の形状加工を行うことなくそのままP型熱電変換素子として用いることができ、材料ロスを抑えてコストパフォーマンスを向上することができるものである。

【0017】次に、成形体を密閉容器中に配置し、酸素濃度が30ppm以下の非酸化性雰囲気下で焼成することにより常圧焼結を行って、焼結体を得るものであり、この焼結体をP型熱電変換材料として用いるものである。この非酸化性雰囲気としては、例えばアルゴンや窒素等のガス雰囲気が挙げられ、またアルゴン-水素雰囲気等の、還元ガス雰囲気を適用してもよい。このように本発明では合金粉末を加圧成形して得られる成形体を常圧焼結して得られる焼結体をP型熱電変換材料として用いるため、生成されるP型熱電変換材料には異方性がなく、強度を改善することができるものである。またこのように酸素濃度が30ppm以下の非酸化性ガス雰囲気下で焼成を行うことにより、焼結体に酸素が固溶することを抑制し、P型熱電変換材料中に酸素が固溶することを防止することができるものである。ここで酸素濃度の下限は0ppmであり、酸素濃度が低いほど焼結体への酸素の固溶が抑制されて、好ましいものである。またこのとき成形体の体積 $V_g$ と密閉容器の内容積 $V_c$ との体積比率 $\beta = (V_g/V_c) \times 100$ が1%以上となる状態で焼成するものであり、このようにすると、密閉容器中に成形体が占めていない空間の容積を低減して、焼結時の成形体からのTeの蒸発による焼結体の膨張を抑制することができるものであって、蒸気圧の高いTeの蒸発を抑制し、Bi原子やSb原子が結晶格子中のTeサイトに固溶することを防止して、生成されるP型熱電変換材料中のキャリア濃度が変動することを抑制することができるものであり、また同時にTeの蒸発によって焼結体が膨張することを防ぎ、P型熱電変換材料の密度が低下して熱電変換性能指数 $Z$ が低下することを抑制することができるものであり、かつP型熱電変換材料の強度の低下を抑制することができるものである。ここで成形体の体積 $V_g$ と密閉容器の内容積 $V_c$ との体積比率 $\beta$ の上限

は特に設定するものではないが、50%とすることが好ましく、50%を超えてもTeの蒸発を抑制する効果の著しい向上は期待できない。またこときの焼成温度は、400～540℃の範囲とすることが好ましく、400℃に満たないと、成形体中で粒子が充分成長せず、密度が充分高くないおそれがある。このように密度が低くなると、焼結体中の気孔の存在により焼結体中の正孔の移動が妨げられ、比抵抗が増大し、熱電変換性能指数Zが低下する。また焼成温度が540℃を超えると焼成時のTeの蒸発が激しくなるおそれがある。

【0018】また成形体を、生成される焼結体のキャリア濃度の変動の許容限界である510℃～540℃の高温状態で焼成すると、充分に粒成長した焼結体を得ることができる。このとき焼結体は、若干膨張しているものであるが、この焼結体を冷却後、冷間一軸加圧成形や冷間等方加圧成形(CIP)等により、好ましくは196～980MPaの圧力範囲で加圧処理を施した後、400～540℃で熱処理すると、充分に粒成長した緻密な高密度のP型熱電変換材料を得ることができる。このようにすると、P型熱電変換材料の比抵抗 $\rho$ を低減することができ、熱電変換性能指数Zを更に向上することができるものである。

【0019】

【実施例】以下、本発明を実施例によって詳述する。 \*

	組 成	酸素濃度	体積比率	RD	$\alpha$	$\rho$	$\kappa$	Z
		ppm	%	%	$\mu\text{V}/\text{K}$	$\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$	$\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$	$\times 10^{-3}1/\text{K}$
実施例1	$\text{Bi}_{1.6}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$	<1	40	98	188	1.10	1.15	3.10
実施例2	$\text{Bi}_{1.6}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$	30	40	98	205	1.21	1.15	3.02
実施例3	$\text{Bi}_{1.6}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$	<1	1	98	194	1.04	1.19	3.04
比較例1	$\text{Bi}_{1.6}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3 + 4\text{wt}\%\text{Te}$	<1	40	98	193	1.14	1.21	2.70
比較例2	$\text{Bi}_{1.6}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$	80	40	94	215	1.54	1.11	2.70
比較例3	$\text{Bi}_{1.6}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$	<1	0.5	92	178	0.91	1.25	2.79

【0022】表1から判るように、ドーパントとして過剰のTeを配合した比較例1、酸素濃度が30ppmを超える雰囲気下で粉碎、成形、焼成を行った比較例2、及び焼成時の合金粉末の体積が、ルツボの容積に対して1%に満たない比較例3のものに対して、実施例1乃至3では、熱電変換性能指数Zが向上していることが確認できた。また比較例3に対して実施例1乃至3では、焼結体の密度が向上していることが確認できた。

(実施例4乃至8) Bi、Sb、Teを $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ の組成になるように配合し、これらの混合物を熔融・攪拌した後、急冷して凝固させて合金塊を得た。これらの合金塊を酸素濃度1ppm以下の窒素雰囲気下で遊星ボールミルにより平均粒径が表2に示すもの

\* (実施例1乃至3、比較例1乃至3) Bi、Sb、Teを、実施例1乃至3及び比較例2、3では $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ の組成、比較例1では $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ の組成に更に4wt%のTeを加えた組成になるようにそれぞれ配合し、これらの混合物を熔融・攪拌した後、急冷して凝固させて合金塊を得た。これらの合金塊を窒素雰囲気下で遊星ボールミルにより平均粒径が約5 $\mu\text{m}$ となるように粉碎した。このようにして得られた合金粉末を、窒素雰囲気下で294MPaの圧力で冷間一軸加圧成形した後、このようにして得られた成形体を高純度の窒化ホウ素(BN)製のルツボにルツボの容積に対する体積比率が表1に示すものとなるように充填し、窒素雰囲気下で440℃で10時間焼成することにより、常圧焼結を行った。なお、粉碎、成形、焼成の一連の工程は、表1に示す酸素濃度下で行った。

【0020】このようにして得られた焼結体について、相対密度RD、ゼーベック係数 $\alpha$ 、比抵抗 $\rho$ 、熱伝導率 $\kappa$ の測定、及び熱電変換性能指数Zの導出を行った。ここで相対密度とは、上記のような組成の合金の密度の理論値に対する、焼結体の実際の密度の比を測定したものである。

【0021】

【表1】

になるように粉碎した。このようにして得られた合金粉末を、酸素濃度1ppm以下の窒素雰囲気下で294MPaの圧力で冷間一軸加圧成形した後、このようにして得られた成形体を高純度の窒化ホウ素(BN)製のルツボにルツボの容積に対する体積比率40%となるように充填し、酸素濃度1ppm以下の窒素雰囲気下中で480℃で10時間焼成することにより、常圧焼結を行った。

【0023】このようにして得られた焼結体について、相対密度RD、ゼーベック係数 $\alpha$ 、比抵抗 $\rho$ 、熱伝導率 $\kappa$ の測定、及び熱電変換性能指数Zの導出を行った。

【0024】

【表2】

	組 成	平均粒径	RD	$\alpha$	$\rho$	$\kappa$	Z
		$\mu\text{m}$	%	$\mu\text{V}/\text{K}$	$\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$	$\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$	$\times 10^{-1}/\text{K}$
実施例4	Bi <sub>0.4</sub> Sb <sub>1.6</sub> Te <sub>3</sub>	0.4	97	227	1.80	1.12	2.88
実施例5		0.8	98	208	1.21	1.15	3.11
実施例6		10	98	202	1.10	1.16	3.20
実施例7		50	98	200	1.10	1.13	2.97
実施例8		80	95	195	1.21	1.10	2.86

【0025】表1、2から判るように、比較例1乃至3のものに対して実施例4乃至8のものでは熱電変換性能指数Zが向上していることが確認できた。また表2から判るように、合金粉末の平均粒径が0.5 $\mu\text{m}$ に満たない実施例4のものや、合金粉末の平均粒径が50 $\mu\text{m}$ を超える実施例8のものに対して、合金粉末の平均粒径が0.5~50 $\mu\text{m}$ の範囲である実施例5乃至7のものは、比抵抗 $\rho$ が向上し、熱電変換性能指数Zが更に向上していることが確認できた。

(実施例9乃至13) Bi、Sb、TeをBi<sub>0.4</sub>Sb<sub>1.6</sub>Te<sub>3</sub>の組成になるように配合し、これらの混合物を溶融・攪拌した後、急冷して凝固させて合金塊を得た。これらの合金塊を酸素濃度1ppm以下の窒素雰囲気

\*気下で遊星ボールミルにより平均粒径が約10 $\mu\text{m}$ となるように粉碎した。このようにして得られた合金粉末を、酸素濃度1ppm以下の窒素雰囲気下で表3に示す圧力で冷間一軸加圧成形した後、このようにして得られた成形体を高純度の窒化ホウ素(BN)製のルツボにルツボの容積に対する体積比率40%となるように充填し、酸素濃度1ppm以下の窒素雰囲気下中で480℃で10時間焼成することにより、常圧焼結を行った。

【0026】このようにして得られた焼結体について、相対密度RD、ゼーベック係数 $\alpha$ 、比抵抗 $\rho$ 、熱伝導率 $\kappa$ の測定、及び熱電変換性能指数Zの導出を行った。

【0027】

【表3】

	組 成	成形圧	RD	$\alpha$	$\rho$	$\kappa$	Z
		MPa	%	$\mu\text{V}/\text{K}$	$\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$	$\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$	$\times 10^{-1}/\text{K}$
実施例9	Bi <sub>0.4</sub> Sb <sub>1.6</sub> Te <sub>3</sub>	88	88	200	1.28	1.07	2.82
実施例10		147	89	200	1.18	1.12	3.03
実施例11		186	93	202	1.12	1.14	3.20
実施例12		294	96	202	1.12	1.16	2.20
実施例13		490	96	202	1.09	1.16	3.23

【0028】表1、3から判るように、比較例1乃至3のものに対して実施例9乃至13のものでは熱電変換性能指数Zが向上していることが確認できた。また表3から判るように、成形体の成形圧力が196MPaに満たない実施例9、10のものに対して、成形圧力が196MPa以上である実施例11乃至13では、焼結体の密度が向上しており、熱電変換性能指数Zが更に向上していることが確認できた。

(実施例14乃至17、比較例4、5) Bi、Sb、Teを実施例14乃至17ではBi<sub>0.4</sub>Sb<sub>1.6</sub>Te<sub>3</sub>の組成、比較例4、5ではBi<sub>0.4</sub>Sb<sub>1.6</sub>Te<sub>3</sub>の組成に更に4wt%のTeを加えた組成になるように配合し、これらの混合物を溶融・攪拌した後、急冷して凝固させて合金塊を得た。これらの合金塊を酸素濃度1ppm※

※m以下の窒素雰囲気下で遊星ボールミルにより平均粒径が約5 $\mu\text{m}$ となるように粉碎した。このようにして得られた合金粉末を、酸素濃度1ppm以下の窒素雰囲気下で294MPaの圧力で冷間一軸加圧成形した後、このようにして得られた成形体を高純度の窒化ホウ素(BN)製のルツボにルツボの容積に対する体積比率40%となるように充填し、酸素濃度1ppm以下の窒素雰囲気下中で表4に示す温度で10時間焼成することにより、常圧焼結を行った。

【0029】このようにして得られた焼結体について、相対密度RD、ゼーベック係数 $\alpha$ 、比抵抗 $\rho$ 、熱伝導率 $\kappa$ の測定、及び熱電変換性能指数Zの導出を行った。

【0030】

【表4】

	組 成	焼成温度	RD	$\alpha$	$\rho$	$\kappa$	Z
		℃	%	$\mu\text{V}/\text{K}$	$\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$	$\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$	$\times 10^{-1}/\text{K}$
実施例14	Bi <sub>0.4</sub> Sb <sub>1.6</sub> Te <sub>3</sub>	410	93	205	1.21	1.08	3.19
実施例15		440	94	199	1.10	1.15	3.13
実施例16		480	96	201	1.10	1.16	3.17
実施例17		510	95	209	1.14	1.18	3.25
比較例4	Bi <sub>0.4</sub> Sb <sub>1.6</sub> Te <sub>3</sub> +4wt%Te	410	98	185	1.14	1.22	2.73
比較例5		440	84	185	1.17	1.04	2.61

【0031】表1、4から判るように、比較例1乃至5 50 に対して実施例14乃至17のものでは熱電変換性能指

数Zが向上していることが確認できた。

(実施例18) Bi、Sb、TeをBi<sub>0.4</sub>Sb<sub>1.6</sub>Te<sub>3</sub>の組成になるように配合し、この混合物を溶融・攪拌した後、急冷して凝固させて合金塊を得た。この合金塊を酸素濃度1ppm以下のアルゴン雰囲気下で遊星ボールミルにより平均粒径が約5μmとなるように粉碎した。このようにして得られた合金粉末を、酸素濃度1ppm以下のアルゴン雰囲気下で294MPaの圧力で冷間一軸加圧成形した後、このようにして得られた成形体を高純度の窒化ホウ素(BN)製のルツボにルツボの容積に対する体積比率40%となるように充填し、酸素濃度1ppm以下のアルゴン雰囲気下中で540℃の温度\*

\*で10時間焼成することにより、常圧焼結を行った。得られた焼結体は膨張し、相対密度が62%まで低下していた。この膨張した焼結体を196MPaで冷間静水圧プレス(CIP)処理し、再び窒化ホウ素(BN)製のルツボに体積比率が40%となるように充填し、酸素濃度1ppm以下のアルゴン雰囲気中にて460℃で1時間、熱処理を行った。このようにして得られた焼結体について、相対密度RD、ゼーベック係数α、比抵抗ρ、熱伝導率κの測定、及び熱電変換性能指数Zの導出を行った。

【0032】

【表5】

	組 成	高圧プレス 再熱処理	RD %	α μV/K	ρ mΩ・cm	κ W/m・K	Z ×10 <sup>-1</sup> /K
実施例18	Bi <sub>0.4</sub> Sb <sub>1.6</sub> Te <sub>3</sub>	あり	96	201	1.02	1.15	3.44

【0033】表1乃至5から判るように、比較例1乃至5に対して実施例18のものでは、熱電変換性能指数Zが向上していることが確認できた。また再加圧、再熱処理を行わない実施例1乃至17に対して、再加圧、再熱処理を行った実施例18のものでは、熱電変換性能指数Zが更に向上していることが確認できた。

【0034】

【発明の効果】上記のように本発明の請求項1に記載のP型熱電変換材料の製造方法は、Bi、Te、Sb、及びSe元素からなる群より選択され、ドーパントとしてのTeを含まないP型半導体組成を有する合金塊を調製する工程、前記組成の合金塊を、酸素濃度が30ppm以下の非酸化性ガス雰囲気下で粉碎して合金粉末を形成する工程、前記合金粉末を、酸素濃度が30ppm以下の非酸化性ガス雰囲気下で所望の形状の成形体に成形する工程、及び前記成形体を密閉容器中に配置し、かつ前記成形体の体積の、密閉容器的内容積に対する体積比率が1%以上となる状態で焼成することによって常圧焼結する工程から成るため、生成されるP型熱電変換材料には異方性がなく、強度を改善することができるものであり、また常圧焼結法は、得られる焼結体の形状の自由度が大きいものであって、P型熱電変換材料をペルチェモジュールに供するP型熱電変換素子と同じサイズに成形することができ、材料ロスを抑えてコストパフォーマンスを優れたものとすることができるものであり、またドーパントとしての過剰のTeを含有している場合のように過剰のTeが焼成時に溶解し、冷却時にTeが微粒子として粒界に偏析するために正孔移動度が低下し、生成されるP型熱電変換材料の比抵抗の増大を招くようなことがなく、熱電変換性能指数Zを向上することができるものであり、また焼成時の酸素の固溶を防止すると共に、Teの蒸発を抑制してBi原子やSb原子が結晶格子中のTeサイトに固溶することを防ぐことができるものであって、生成されるP型熱電変換材料中のキャリア

濃度の変動による比抵抗の増大を抑制することができ、P型熱電変換材料の熱電変換性能指数の低下を抑制することができるものである。

【0035】また本発明の請求項2に記載のP型熱電変換材料の製造方法は、請求項1の構成に加えて、前記組成の合金塊を、酸素濃度が30ppm以下の非酸化性ガス雰囲気下で粉碎して合金粉末を形成する工程において、平均粒径が0.5μm~50μmの合金粉末を形成するため、合金粉末への表面酸素吸着量を低減して焼成時のP型熱電変換材料中での酸素の固溶を抑制すると共に焼成時に成形体中の近隣接粒子間で原子の拡散が起こりやすくして密度を高め、生成するP型熱電変換材料の比抵抗の増大を防止してP型熱電変換材料の熱電変換性能指数を更に向上することができるものである。

【0036】また本発明の請求項3に記載のP型熱電変換材料の製造方法は、請求項1又は2の構成に加えて、前記合金粉末を、酸素濃度が30ppm以下の非酸化性ガス雰囲気下で所望の形状の成形体に成形する工程において、成形体を196~980MPaの成形圧にて成形するため、成形体を焼成して得られるP型熱電変換材料の密度を向上してP型熱電変換材料の熱電変換性能指数を向上することができると共に、P型熱電変換材料の強度を向上することができるものである。

【0037】また本発明の請求項4に記載のP型熱電変換材料の製造方法は、請求項1乃至3のいずれかの構成に加えて、前記成形体を密閉容器中に配置し、かつ前記成形体の体積の、密閉容器的内容積に対する体積比率が1%以上となる状態で焼成することによって常圧焼結する工程において、焼成温度を400~540℃とするため、焼成時に成形体中の粒子を十分に成長させることができ、生成するP型熱電変換材料の密度を十分に高くすると共に、焼成時のTeの蒸発を低減して生成されるP型熱電変換材料の膨張を抑制し、キャリア濃度の変動を低減して比抵抗の増大を抑制することができるものである



13

って、P型熱電変換材料の熱電変換性能指数を更に向上することができるものである。

【0038】また本発明の請求項5に記載のP型熱電変換材料の製造方法は、請求項1乃至4のいずれかの構成に加えて、前記成形体を密閉容器中に配置し、かつ前記成形体の体積の、密閉容器の内容積に対する体積比率が1%以上となる状態で焼成することによって常圧焼結する工程において、焼成温度を510～540℃とし、こ

14

の工程にて生成した焼結体を冷却後、加圧した後、酸素濃度が30ppm以下の非酸化性ガス雰囲気下、350～510℃の温度で再加熱処理するため、高い焼結温度にて十分に粒成長した緻密な高密度のP型熱電変換材料を得ることができ、P型熱電変換材料の比抵抗を低減することができるものであって、熱電変換性能指数を更に向上することができるものである。

フロントページの続き

(72)発明者 橋本 登

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

(72)発明者 八島 勇

埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社内

BEST AVAILABLE COPY